



特許願(B)

(1973年)

特許庁長官井土武久殿

昭和46年7月5日

②特願昭 46-48764 ⑪特開昭 48-14800

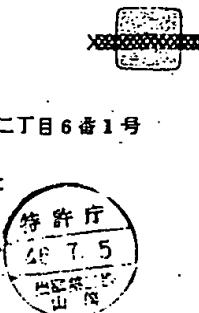
⑬公開昭48.(1973) 2.24 (全5頁)

審査請求 無

⑯日本国特許庁

公開特許公報

1. 発明の名称
トランスポリベンテンナマーの製造法
2. 発明者 カナザワ ムツクラマチ
住所 横浜市金沢区六浦町3155-7
氏名 目田 明宣
3. 特許出願人
ナヨダ マルウチ
住所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
国籍 ニッポン
名称 日本セオン株式会社
(氏名)
代表者 古我 周二
4. 代理人
人 〒107
住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自転車会館
氏名(6078)井原士 小田島 平吉
電話 585-2256 (ほか1名)



府内整理番号

6685 45
2100 41

⑯日本分類

2665M0
130993

明細書

1. 発明の名称

トランスポリベンテンナマーの製造法

2. 特許請求の範囲

七酸化レニウムとアルミナとから成る触媒の存在下にシクロベンテンを重合し少なくとも70%以上のトランス構造を有するシクロベンテン重合体を得ることを特徴とするシクロベンテン重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シクロベンテン重合体の新規な製造方法に関し、さらに詳しくは、七酸化レニウムとアルミナとから成る触媒を用いてシクロベンテンを重合することによりトランス構造を高度に含有するシクロベンテン重合体を製造する方法に関する

るものである。

最近、シクロベンテンの重合に多くの関心が寄せられ既にいくつかの重合触媒が見い出されている。例えば、周期律表第ⅣBまたはⅤB族の遷移金属化合物と周期律表第ⅠA、第Ⅱまたは第Ⅲ族の有機金属化合物と混合して得られるチーグラーナフタ型触媒を用いてシクロベンテンを重合すると、トランス構造の多いゴム状のシクロベンテン重合体が生成する(例えば、特公昭43-7552号公報)。また、レニウム化合物と有機アルミニウム化合物とから成る触媒を使用してシクロベンテンを重合すると、シス構造を90%以上含有するシクロベンテン重合体が得られる(ベルギー特許第748,086号)。しかし、未だにこれらの数は少なく、新しい重合触媒の探索が進められ

ていた。本発明者は、シクロペンタンの新規な重合触媒を見出すべく鋭意研究を行なつた結果、従来の触媒系とは全く異なる特異な触媒系がシクロペンタンの重合触媒として極めて有効であることを見い出し、本発明を完成した。即ち、本発明においては、七酸化レニウムとアルミナとから成る触媒がシクロペンタンの重合触媒として使用される。

七酸化レニウムとアルミナとから成る触媒は、酸化モリブデンあるいは酸化タンクステンとアルミナとから成る触媒、またはモリブデンカルボニルあるいはタンクステンカルボニルとアルミナ、シリカあるいはシリカアルミナとから成る触媒と共に、脂肪族オレフィンの不均化触媒として公知の触媒である(たとえば、英國特許 694,620

- 3 -

ニウム以外の不均化触媒である酸化モリブデンや酸化タンクステンを用いても、本発明の如き効果を得ることができない。触媒は、酸化レニウムあるいは加熱することによつて酸化レニウムに分解可能な過レニウム酸塩を水に溶かし、その水溶液をアルミナに含浸させることによつて得られる。また酸化レニウムあるいは過レニウム酸塩を加熱してアルミナ上に昇華せしめることによつても得ることができる。アルミナはその含浸処理または昇華法により酸化レニウムを担持せしめられる前に、不活性ガス流、空気あるいは酸素気流中で熱処理し、活性化しておくことが望ましい。熱活性化処理に先立ち、アルミナを酸で処理することも、重合活性を高める上で有効である。使用する酸は任意の無機酸または有機酸でよく、一般に水溶液

号及び英國特許 1,089,956 号)。これらの不均化触媒を用いて炭素数 6 個以上を有するシクロアルケンを重合する方法も知られているが、この方法では分子量が 1,000 以下の低分子量環状重合体が生成するのみで、高分子量重合体を得ることはできなかつた(英國特許第 1,105,565 号)。しかるに、本発明においては、七酸化レニウムとアルミナとから成る触媒を用いてシクロペンタンを重合することにより、トランス構造を 70% 以上含有する分子量 1,000 以上の高分子量重合体が容易に生成する。この事実は、従来の知見から到底予測できないものである。

本発明における触媒は、アルミナ 100 重量部当たり七酸化レニウムを 0.1 ~ 40 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部含有するものである。酸化レ

- 4 -

として 0.001 ~ 1.0 規定の濃度で用いられ、その時間は通常 10 分 ~ 20 時間である。このようにして得られた触媒は、窒素、二酸化炭素、ヘリウムのような不活性ガス流中で熱処理することによつて活性化される。この際、予め酸素または空気流中で熱処理し、次いで不活性ガス流中で熱処理することが望ましい。特に、300 ~ 900 °C の温度で 1 分 ~ 20 時間空気中で処理し、次いで窒素のような不活性ガス流中で同一条件下に処理するのが適当である。使用されるアルミナはアルミナが好ましく、通常、粒径が 0.05 ~ 6 mm のものが用いられる。本発明においては、触媒の使用量、七酸化レニウムの担持量及びアルミナの粒径の大小によつて生成する重合体の分子量が影響され、触媒の使用量及び七酸化レニウムの担持

- 5 -

1~1000:1の範囲である。

量が増すにつれて分子量は低下する。

このようにして調製した触媒にシクロペンテンまたはシクロペンテン及び適当な溶媒を加えて、-20~-150℃、好ましくは10~100℃で重合する。重合温度が高すぎると触媒が分離して重合活性が低下し、低温では触媒の活性が著しく低い。重合系の圧力は重合温度によって異なるが、系内が液相に保たれる圧力以上であることが望ましい。

本発明方法に使用可能な溶媒は、一般に使用されている脂肪族、脂環族または芳香族炭化水素化合物で、例えばブタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、シクロヘキサンなどがある。シクロペンテンと触媒との重量比は、通常0.1:1~5000:1、好ましくは0.5:

- 7 -

る分子量10,000以上の高分子量重合体であり、加硫可能なエラストマーとして使用される。

次に、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中の極限粘度は30℃、トルエン溶液中で測定したものであり、重合体の微細構造はナツタ等の方法〔Angew. Chem., 76, 769(1964)〕によつて二硫化炭素溶液の赤外吸収スペクトルを測定して算出したものである。

実施例 1

表面積250~350m²/g、粒径2~4mmの粒状r-Alミナ(住友化学社製)10gに、七酸化レニウム1gを水30gに溶かした溶液を加え、よく搅拌しながら、湯煎上で水分を蒸発乾固する。

本発明方法においては、単量体、溶媒及び雰囲気中の水、アルコール、エーテルなどの含硫酸化合物、テオフエン、硬化水素などの含硫酸化合物の混入を、できるだけ抑える必要があり、またアセチレン類、ジエン類も触媒の重合活性に好ましくない影響を与えるため、できるだけ除去することが望ましい。重合終了後、重合体溶液(溶媒を用いない場合には塊状重合体に溶媒を加えて溶解する)から遠心分離等の方法で触媒を分離し、常法に従つて凝固する。本発明方法によれば、触媒が固体であるから、重合体の精製が容易であり、また触媒の回収も容易である。

このようにして得られたシクロペンテン重合体は、グルのないトランス構造を70%以上含有す

- 8 -

これを乾燥空气中で(G·H·S·V·約200kr⁻¹)温度580℃において1時間加熱した後、更に同じ空間速度における乾燥窒素流中で1時間加熱して活性化した。

かくして得られた七酸化レニウム-Alミナを成るべく空気にふれないよう窒素気流中に貯え、そのうち10gを窒素気流中で圧力ビンに移す。シクロペンテン10ccを加え、圧力ビンの封をして30℃で19時間搅拌しながら重合せしめる。

所定時間後、塊状になつているシクロペンテン重合体をベンゼンに溶かし、重合体溶液を沪過し、次いでメタノールで沈殿させ、乾燥することにより、固体重合体0.1gが得られた。

この物性は次の如くであつた。

実施例 3

実施例1と同様にして製造して活性化した七酸化レニウム-アルミナ触媒5gを、窒素気流中で圧力ピンに入れる。シクロベンゼン10cc及びクロルベンゼン10ccを加え、圧力ピンの封をして30℃で67時間搅拌しながら重合せしめる。

所定時間後、重合体溶液を戻過し、次いでメタノールで沈殿させ、乾燥することにより、固体重合体1.3gが得られた。

この重合体の物性は次の如くであつた。

固有粘度：〔η〕=2.1

ミクロ構造：トランス構造=84.5%

- 11 -

0.1NHC₂H₅水溶液と共に、還流しながら5時間加熱処理した。次いで、水で充分に洗浄し、乾燥した。このアルミナ10gを用いて、実施例1と同様に七酸化レニウムを含浸させ、活性化した。

かくして得られた触媒を窒素気流中で圧力ピン中に入れ、次いでシクロベンゼン10cc及びベンゼン20ccを加えて封をし、50℃で3時間搅拌しながら重合せしめる。

所定時間後、重合体溶液を戻過し、次いでメタノールで沈殿させ、乾燥することにより、固体重合体2.1gが得られた。

この重合体の物性は次の如くであつた。

固有粘度：〔η〕=1.1

ミクロ構造：トランス構造=80.3%

固有粘度：〔η〕=2.7

ミクロ構造：トランス構造=81.6%

実施例 4

表面積250～350m²/g、平均粒径300μのマクロンの粒状アーフルミナ（住友化学社製）を、

- 12 -

実施例 5

長さ30cm、内径1.3mmの管状ガラス管内に、下方に過レニウム酸アンモン2.7g、上方に表面積250～350m²/g、平均粒径300μのマクロンのアーフルミナを充填する。過レニウム酸アンモンとアルミナとの間にシリカウール及びガラス玉を少し入れておき、アルミナが流動化しやすいようにする。

乾燥空気を流してアルミナを流動化させ、外部加熱炉でアルミナ部分のみを600℃に昇温し、1時間処理して活性化する。次いで、過レニウム酸アンモンを分解するために、加熱炉を下げ、4時間にわたって蒸着を行なう。この間、アルミナも600℃に保つておく。次いで乾燥空気を流し、600℃で1時間処理する。

- 13 -

かくして得られた触媒を氮素気流中で圧力ビン
中に入れ、シクロヘンテン 10cc 及びベンゼン
10cc を加えて封をする。40℃で3時間攪拌し
ながら重合せしめる。

所定時間後、重合体溶液を沪過し、メタノール
で沈殿させ、乾燥することにより、固体重合体
1.6g が得られた。

この重合体の物性は次の如くであつた。

固有粘度 : $(\eta) = 2.2$

ミクロ構造 : トランス構造 = 83.2%

特許出願人 日本ゼオン株式会社

代理人 弁理士 小田島 平吉

代理人 弁理士 深浦秀夫

5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
図面	1通
(2) 委任状及 譲渡証書及びその訳文	× 各1通
譲渡証書及びその訳文	各1通

3行削除

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所
氏名
住所
氏名
住所
氏名
住所
氏名

(2) 特許出願人

住所
名称
(氏名)
代表者
国籍

(3) 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自転車会館
氏名(6314) 弁理士 深浦秀夫

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**[Patent] (B)**

July 5, Showa 46

Director-General of the Patent Office Ido Takehisa

[1. TITLE]

The manufacturing method of a trans polypentenamer

[2. inventor]

Address

Name Toyota Akinobu

[3. PATENTEE]

Address

Name Nippon-Zeon K.K.

Representative Koga Shuji

[4. representative]**[ADDRESS]**

Name (6078) patent attorney Odajima Heikichi

[5. The inventory of attached paper]

(1) Specification One copy

(2) Power of Attorney One copy

[6. The Inventors other than above, PATENTEE, or representatives]

(3) Representative

[Name of patent attorney](6314) Fukaura Hideo**(21)[Application Number]**

Showa 46-48764

(11) Unexamined Japanese Patent Showa 48-14800

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

Showa 48.(1973)2.24

(Total Pages 5)

[EXAMINATION REQUEST] Not requested**(19)[Publication Country]**

Japan Patent Office (JP)
Laid-open (Kokai) patent application

[FI]
668545
210041
(52) A Japanese classification
26(5)M0
13(9)G3

[Specification]

[1. TITLE]

The manufacturing method of a trans polypentenamer

[2. claim]

A cyclopentene is polymerized in the presence of the catalyst which consists of 7 oxidation rhenium and an alumina.

The cyclopentene polymer which has the at least 70-% or more trans- structure is obtained.

The manufacturing method of the cyclopentene polymer characterized by the above-mentioned.

[3. DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

This invention relates to the novel manufacturing method of a cyclopentene polymer, it is related with the method of manufacturing the cyclopentene polymer which contains trans structure highly, by in more detail polymerizing a cyclopentene using the catalyst which consists of 7 oxidation rhenium and an alumina.

Recently, polymerization of a cyclopentene contributes many interests and the some polymerization catalyst is already found out.

For example, if a cyclopentene is polymerized using the Ziegler-Natta type catalyst obtained by mixing with the transition-metal compound of periodic-table IV or a VIB group, periodic-table I A, II, or an III group organometallic compound, a rubbery cyclopentene polymer with much trans structure will generate (for example, Examined Japanese Patent No. 43-7552 gazette).

Moreover, if the catalyst which consists of a rhenium compound and an organoaluminium compound is used and a cyclopentene is polymerized, the cyclopentene polymer which contains cis-structure 90 % or more will be obtained (BE Patent No. 748,086).

However, these numbers were small and retrieval of a new polymerization catalyst was still advanced.

This inventor did earnestly research so that he may find out the novel polymerization catalyst of a cyclopentene.

Consequently, it finds out that a completely different unique catalytic system from the conventional catalytic system is very effective as a polymerization catalyst of a cyclopentene, this invention was perfected.

That is, in this invention, it uses the catalyst which consists of 7 oxidation rhenium and an alumina as a polymerization catalyst of a cyclopentene.

The catalyst which consists of 7 oxidation number rhenium and an alumina, with a catalyst consisting of a molybdenum oxide or a tungsten oxide and an alumina, or a catalyst consisting of a molybdenum carbonyl or a tungsten hexacarbonyl, an alumina, a silica, or silica alumina, it is a catalyst well-known as a disproportionated catalyst of an aliphatic olefin (for example, GB Patent No. 694,420 and GB Patent No. 1,089,956).

The method of polymerizing the cycloalkene which has more than the C6 piece using these disproportionated catalysts is also learned.

However, by this method, a high-molecular-weight polymer was not able to be obtained only by the low-molecular-weight cyclic polymer whose molecular weight is 1,000 or less generating (GB Patent No. 1,105,565).

However, in this invention, with a molecular weight of 10,000 or more which contains trans structure 70 % or more high-molecular-weight polymer generates easily by polymerizing a cyclopentene using the catalyst which consists of 7 oxidation rhenium and an alumina.

This fact cannot be estimated at all from the conventional findings.

The catalyst in this invention is 0.1 to 40 weight-parts about 7 oxidation units rhenium per 100 weight-parts of alumina, preferably it contains 1 to 20 weight-parts.

Even if it uses the molybdenum oxide and tungsten oxide which are the disproportionated catalyst of those other than oxidation rhenium, an effect like this invention cannot be acquired.

A catalyst melts in water the perrhenate which can be degraded into oxidation rhenium oxidation rhenium or by heating, it is obtained by making an alumina impregnate the aqueous solution.

Moreover, it can obtain also by heating oxidation rhenium or a perrhenate and making it sublimate on an alumina.

Before an alumina is made to carry oxidation rhenium by the impregnation treatment or the sublimating method, it is heat-processed in an inert gas flow, air, or an oxygen air current, being activated is desirable.

It is effective when treating an alumina from an acid prior to also raises polymerization activity to thermal activation treatment.

Desired inorganic acids or an organic acid is sufficient as the acid which uses, and, generally it is used by concentration of the 0.001-decanormal as aqueous solution, the time is normal 10-minute-20 hours.

Thus, the obtained catalyst is activated by heat-processing in an inert gas flow like nitrogen, a carbon dioxide, and helium.

Under the present circumstances, it heat-processes in oxygen or an airflow beforehand, subsequently, it is desirable to treat with heat in an inert gas flow.

In particular, it treats in 1 minute-20-hour air at the temperature of 300-900 degrees-Celsius, subsequently, it is appropriate to treat on the same conditions in an inert gas flow like nitrogen.

The alumina to be used has desirable γ -alumina and that whose particle size is 0.05 - 6 mm usually is used.

In this invention, the molecular weight of the polymer generated with the magnitude of the amount of catalyst used, the burden of 7 oxidation number rhenium, and the particle size of an alumina is influenced, molecular weight falls as the amount of catalyst used and the burden of 7 oxidation number rhenium increase.

Thus, a cyclopentene or a cyclopentene, and a suitable solvent are added to the prepared catalyst, and it is -20-150 degrees-Celsius, preferably it polymerizes at 10-100 degrees-Celsius.

If the polymerization temperature is too high, a catalyst will separate and polymerization activity will fall, activity of a catalyst is remarkably low at low temperature.

The polymerization system pressure changes with polymerization temperature. However, it is desirable that it is more than the pressure by which an inside system is maintained at a liquid phase.

The solvent which can use to a method of this invention is the aliphatic, the alicyclic, or aromatic hydrocarbon compound which it generally uses, for example, has a butane, a hexane, benzene, toluene, a xylene, tetralin, a cyclohexane, etc.

The weight ratio of a cyclopentene and a catalyst is usually 0.1:1-5000:1, preferably it is the range of 0.5:1-1000:1.

In a method of this invention, in a monomer, a solvent, and atmosphere, it is necessary to restrain mixing as much as possible of oxygen-containing compounds, such as water, alcohol, and ether and sulfur-containing compounds, such as thiophene and a hydrogen sulfide.

Moreover, since acetylene and dienes have influence which is not desirable on polymerization activity of a catalyst, removing as much as possible is desirable. A catalyst is separated from a polymer solution (in not using a solvent, a solvent is added to an aggregated-form polymer and it dissolves in it) by methods such as centrifugation after the polymerization completion, it coagulates according to a conventional method.

According to the method of this invention, since a catalyst is solid, purification of a polymer is easy.

Moreover, the recovery of a catalyst is also easy.

Thus, the obtained cyclopentene polymer is a with a molecular weight of 10,000 or more which contains trans structure without a gel 70 % or more high-molecular-weight polymer.

It uses as an elastomer which can vulcanize.

Next, an Example is given, in more detail, this invention is demonstrated.

In addition, the intrinsic viscosity in an Example was measured in 30 degrees-Celsius and a toluene solution.

The fine structure of a polymer measured and computed the infrared absorption spectrum of a carbon disulfide solution by methods (Angew. Chem., 76,769 (1964)), such as Natta.

[Example 1]

To 10g of a grain-shape r-with a surface area of 250 to 350 m²/g (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) and a particle size of 2 - 4 mm alumina, a water component is dried up by evaporation on a water bath, adding the solution which melted 7 oxidation rhenium 1g in 30g of water, and often stirring.

In dry air, (G. H.S.V.about 2000 hr(s)- 1) at temperature 580 degrees-Celsius, after heating for 1 hour, furthermore, in the dry-nitrogen style in the same space velocity, it heated for 1 hour and was activated.

It stores into a nitrogen stream so that air may not be touched, and 10g is moved to a pressure bin in a nitrogen stream among those in order to change the 7 oxidation number rhenium-alumina obtained in this way.

Cyclopentene 10cc is added, and it polymerizes, carrying out the sealing of a pressure bin and stirring at 30 degrees-Celsius for 19 hours.

The cyclopentene polymer which is aggregated-form is melted with benzene after predetermined time, a polymer solution is filtered, subsequently, it is made to precipitate with methanol.

0.1g of solid polymers was obtained by drying.

This physical property came out as follows.

Intrinsic viscosity; (η) =2.3

Microstructure; trans structure =80.3%

[Example 2]

It puts 10g of 7 oxidation number rhenium-alumina catalysts which manufactured like Example 1 and were activated into a pressure bin in a nitrogen stream.

Cyclopentene 10cc and benzene 5cc are added, and it polymerizes, carrying out the sealing of a pressure bin and stirring at 30 degrees-Celsius for 19 hours. A polymer solution is filtered after predetermined time, subsequently, it is made to precipitate with methanol.

By drying, 0.5g of these body-weight unifications was obtained.

The physical property of this polymer came out as follows.

Intrinsic viscosity; (η) =2.1

Microstructure; trans structure =84.5%

[Example 3]

It puts 5g of 7 oxidation rhenium-alumina catalysts which manufactured like Example 1 and were activated into a pressure bin in a nitrogen stream.

Cyclopentene 10cc and chlorobenzene 10cc are added, and it polymerizes, carrying out the sealing of a pressure bin and stirring at 30 degrees-Celsius for 67 hours.

A polymer solution is filtered after a predetermined time, subsequently, it is made to precipitate with methanol.

1.3g of solid polymers was obtained by drying.

The physical property of this polymer came out as follows.

Intrinsic viscosity; (η) =2.7

Microstructure; trans structure =81.6%

[Example 4]

Front drawing 250 to 350 m²/g of products and the grain-shape r-alumina (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make) of 300 microns of mean particle diameters were heat-processed for 5 hours, refluxing with 0.1NHCl aqueous solution.

Subsequently, it washes sufficiently with water, it dries.

7 oxidation number rhenium is impregnated like Example 1 using this alumina 10g.

It was activated.

The catalyst obtained in this way is put into a pressure bin in a nitrogen stream, subsequently, cyclopentene 10cc and benzene 20cc are added, and a sealing is carried out, it polymerizes stirring at 50 degrees-Celsius for 3 hours.

A polymer solution is filtered after predetermined time, subsequently, it is made to precipitate with methanol.

2.1g of solid polymers was obtained by drying.

The physical property of this polymer came out as follows.

Intrinsic viscosity; (η) =1.1

Microstructure; trans structure =80.3%

[Example 5]

To the inside of length 30cm and the tubular-shape glass tube of internal diameter 13 mm, it is filled with perrhenic-acid ammonium 2.7g in a downward direction, and r-alumina with a surface area of 250 to 350 m²/g and mean particle diameter 300 microns in an upper direction

Some silica wools and glass balls are put between the perrhenic-acid ammonium and the alumina, and it is easy to fluidize an alumina.

A dry air is passed and an alumina is fluidized.

Only an alumina part is temperature raised to 600 degrees-Celsius by the heat-tracing reactor, it treats for 1 hour and is activated.

Subsequently, in order to degrade a perrhenic-acid ammonium, a heating furnace is lowered and it vapor-deposits over 4 hours.

In the meantime, the alumina is also maintained at 600 degrees-Celsius.

Subsequently, a dry nitrogen is passed, it treats at 600 degrees-Celsius for 1 hour.

The catalyst obtained in this way is put into a pressure bin in a nitrogen stream, cyclopentene 10cc and benzene 10cc are added, and a sealing is carried out.

It polymerizes stirring at 40 degrees-Celsius for 3 hours.

Polymer solution filtration is carried out after predetermined time, it is made to precipitate with methanol.

1.6g of solid polymers was obtained by drying.

the physical property of this polymer came out as follows.

Intrinsic viscosity; (η) =2.2

Microstructure; trans structure =83.2%

[PATENTEE]

Nippon-Zeon stock complementary company

[REPRESENTATIVES]

Patent attorney Odajima Heikichi

[REPRESENTATIVES]

Patent attorney Fukaura Hideo

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.